

W 2105 - 01

**PHOTOSENSITIVE RESIN RELIEF PLATE**

Patent number: JP61047966  
Publication date: 1986-03-08  
Inventor: TAKAHASHI MOTOAKI; FUJIOKA KENJI  
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND  
Classification:  
- international: G03F7/40; G03F7/40; (IPC1-7): G03F7/02  
- european: G03F7/40  
Application number: JP19840169734 19840814  
Priority number(s): JP19840169734 19840814

Report a data error here

**Abstract of JP61047966**

**PURPOSE:** To obtain a photosensitive resin relief plate having excellent printing adaptability by coating the surface of the plate with a hardly volatile nitrile group-contg. compd. layer which does not substantially contain a hydroxyl group or carboxyl group. **CONSTITUTION:** Any nitrile group-contg. compd. which does not substantially contain the hydroxyl group or carboxyl group in the molecule and has  $\geq 100$  deg.C b.p. or has no b.p. under atmospheric pressure is usable without particular limitations for the hardly volatile nitrile group-contg. compd. and may be liquid or solid at an ordinary temp. Such compd. is exemplified by the binary, ternary or more multiple-element copolymer of, for example, acrylonitrile and mono- or di-olefin of isoprene, butadiene, etc. or the compd. expressed by R-CN (where R is an alkyl group or alkenyl group of 3-20C), for example, butyronitrile, etc. A method for dissolving the nitrile group-contg. compd. in a suitable solvent and coating the treating liquid on the surface of a printing plate is used as the method for coating the surface of the photosensitive resin relief plate.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-47966

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月8日

G 03 F 7/02

1 0 1

7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 感光性樹脂凸版

⑯ 特 願 昭59-169734

⑰ 出 願 昭59(1984)8月14日

⑱ 発 明 者 高 橋 源 昭 富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤 岡 健 治 富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

## 明 細 書

1. 発明の名称 感光性樹脂凸版

2. 特許請求の範囲

1 水酸基又はカルボキシル基を実質的に含有しない難揮発性のニトリル基含有化合物層によつて、版表面が被覆されて成る感光性樹脂凸版。

3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は感光性樹脂凸版、さらに詳しくいえば、特定のニトリル基含有化合物によつて版表面が被覆されて成る、印刷適性に優れた感光性樹脂凸版に関するものである。

## 従来の技術

近年、感光性樹脂版が従来の紙型鉛版、金属版、ゴム版などに代り、例えば新聞、雑誌、帳票、印ボールなどの分野で本格的に用いられるようになった。このような印刷用途に用いられる感光性樹

脂組成物として、これまで種々のものが開示されている(特公昭43-19125号公報、特開昭47-33623号公報、同48-87903号公報、同49-109105号公報、同52-60702号公報、同52-12003号公報、同56-120718号公報など)。

特に最近では、製版作業環境や現像廃液排水対策として、水又は水/界面活性剤などを用いる水系現像が可能な感光性樹脂組成物に対する要求が強まつてきており、それに伴い該組成物中のプレポリマーについては、より極性セグメントを有するもの、例えばポリエーテル又はポリエステル不飽和ポリウレタン系、不飽和ポリエステル系、部分けん化ポリ酢酸ビニル系などが多用される傾向にある。

ところで、これらの感光性樹脂組成物を用いた版材で印刷すると、従来の版材に比べて、紙やプラスチックフィルムなどの被印刷物上におけるインキのツブシが十分でなくて、カスレ現象となつて現われるススケ率が大きく、また印刷面の反射係数が不十分になる結果、オフセット印刷やグラ

とア印刷と比較してかなり見劣りするのを免れない。

したがって、インキのツブシを良くするために、版材硬度を柔軟にする方法が試みられたが、柔軟な版材で印刷すると、ドットゲインが大きくなるという欠点があるため、両者の印刷適性のバランスが難しく、中途半端な印刷品質となり、この方法は満足しうるものではなかつた。

そこで、柔軟な版材を用いても、ドットゲインを少なくしうる手段として、キャブトプレートなる版材が開発された(特開昭55-6392号公報)。この版材は硬度の異なる2層構造を有し、一般に被印刷物と接する上層を硬くし、下層を柔らかくしてあり、印圧を主として下層で吸収してドットゲインを防ぎながら、全体の版硬度を下げることによつて、インキのツブシを向上させるものである。

しかしながら、このような版材を得るためには、液状感光性樹脂を用いる場合、2種類の感光性樹脂を使用する必要上、製版が複雑になるという問

シリコンやフッ素系の表面処理剤の使用が提案されているが、効果そのものや、効果の持続については必ずしも十分であるとはいえない。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、このような欠点を克服し、インキのツブシを向上させ、かつ版ガラムや目詰りが少なく印刷特性に優れ、その上印刷作業性の良好な感光性樹脂凸版を提供することにある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らは、種々の研究の結果、意外にも特定の官能基を有する化合物で版表面を被覆することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、水酸基又はカルボキシル基を実質的に含有しない難揮発性のニトリル基含有化合物によつて、版表面が被覆されて成る感光性樹脂凸版を提供するものである。

本発明において用いる、難揮発性のニトリル基含有化合物については、分子中に水酸基又はカルボキシル基を実質的に含有せず、かつ常圧下の沸

点があり、また、固型版においても、その製造時に2種の感光性樹脂を用いねばならず、製造プロセスや装置が複雑化する欠点があつて、一般にこのような版材は極く一部しか用いられていない。

その上、前記版材においては、インキのツブシを向上させるために、基本的に版硬度を下げるので、印刷機の精度が比較的悪い場合、低硬度化によるドットゲインの弊害は避けられないという問題がある。一方、用紙や印刷側でインキのツブシを向上させるために、例えば用紙の平滑性を上げる、印圧を高める、インキ供給量を増す、印刷スピードを増すなどの方法を取りうるが、このような方法は経済的に不利であり、かつ印刷品質の悪化が避けられず、根本解決にはつながらない。

さらに、従来の感光性樹脂版は、一般に前記の旧来版に比べて、版ガラム(印刷インキ工業連合会編:印刷インキハンドブック(昭和53年)参照)や目詰りしやすい傾向にあり、印刷中にしばしば印刷を中断して版拭きを行う必要があるなどの欠点がある。このような欠点を克服するために、

点が100℃以上であるか又は沸点を有さないニトリル基含有化合物であれば、特に制限はなく、また常温で液状であつてもよいし、固体状であつてもよい。このようなものとしては、例えば以下の(I)~(IV)の化合物を挙げることができる。

(I) アクリロニトリルとイソブレン、ブタジエン、イソブチレン、スチレン、2-ビニルピリジンなどのモノ又はジ-オレフィンとの二元、三元などの多元共重合体、具体的には末端非官能性又は分子末端にエチレン性不飽和基を含有しているNBR、NIR、ビニルピリジンターポリマーなどが挙げられる。ここでエチレン性不飽和基としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$  (ただし、RはH又は $\text{CH}_3$ である)、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ などである。

これらの化合物中のニトリル基の含有量は10重量%以上が望ましく、その含有量が10重量%未満では効果が小さい。実用的には、ニトリル基含有量20~60重量%の化合物が入手しやすく、

このものはまた版表面に被覆される量と効果とのバランスがとりやすいので好ましい。該共重合体の分子量については、特に制限はないが、取り扱い上数百〜数万の範囲のものが好ましい。

(ii)  $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  ( $n=1\sim 20$ ) で表わされるジニトリル化合物、例えばマロンジニトリル、コハク酸ジニトリル、グルタルジニトリル、アジポジニトリル、ピメリンジニトリル、ヘプタデカメチレンジニトリルなどが挙げられる。これらの化合物の中で、取り扱いが容易である点からメチレン基を4個以上有するものが好ましいが、20個より多く有するものは、親油性が高くなつて、ニトリル基の効果が低められるばかりか油性インキに対する親和性が高くなりすぎ、むしろ印刷適性を低下させるので好ましくない。実用上、メチレン基の数が4〜10の範囲のものが好適である。

(iii)  $\text{R-CN}$  (ただし、Rは炭素数3〜20のアルキル基又はアルケニル基である) で表わされる化合物、例えばブチロニトリル、カプロニトリル、オレイルニトリルなどが挙げられる。これらの化

合物は、ハライドに転換し、このものと該シアンヒドリン化合物とのエステル化反応を行つてもよく、さらに、有機酸のメチルエステル、エチルエステルなどを用いて、該シアンヒドリン化合物とエステル交換反応を行つてもよい。なお、いずれの方法においても、多塩基酸を用いる場合、フリーのカルボキシル基を実質的に含まないようにするのが好ましい。本発明の効果を有効に発揮するためには、フリーのカルボキシル基残量は、ニトリル基当量比で多くても10%未満、さらに5%未満であることが好ましい。これらのニトリル基含有エステル化合物の中でも、多塩基酸とのエステル化合物は、1分子中のニトリル基の含量が多く、本発明効果を高めるので好ましい。

前記(ii)〜(iv)の化合物群以外でも、本発明の条件を満たすニトリル基含有化合物は、本発明効果を発揮しうるので使用することができる。このようなニトリル基含有化合物としては、例えばシアン酸エチル、シアノアクリル酸アルキルエステル、シアノメタクリル酸アルキルエステル、ベンゾニ

トリル、フェニルアセトニトリル、フタロニトリル、メトキシプロピオニトリル、エトキシプロピオニトリル、前記シアンヒドリン化合物のエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド付加体と前記有機酸とのエステル化合物、前記シアンヒドリン化合物とトリレンジイソシアナートやヘキサメチレンジイソシアナートなどの公知のポリイソシアナートとの付加体、アリルアルコール、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールのモノアクリレート又はモノメタクリレートなどのエチレン性不飽和基及び水酸基を含有する化合物とポリイソシアナートとの付加体、カルボキシル基末端液状1,4-若しくは1,2-ポリブタジエン又は液状SBRと前記シアンヒドリン化合物とのエステル化合物などを挙げることができる。

(iv)  $\text{HO-R-CN}$  (ただし、Rは炭素数2〜20のアルキレン基又はアルケニレン基である) で表わされるシアンヒドリン化合物と有機酸とのエステル化合物が挙げられる。シアンヒドリン化合物としては、例えばエチレンシアンヒドリン、プロピレンシアンヒドリン、8-ヒドロキシオクタンニトリル、16-ヒドロキシヘキサデカンニトリルなどを挙げることもできる。また、有機酸としては、飽和、不飽和いずれの酸でもよく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、オレイン酸、エルカ酸などの不飽和有機酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、アジピン酸などの飽和有機酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸などの芳香族系有機酸などを挙げることができる。前記シアンヒドリン化合物とこれらの有機酸との反応は、通常のエステル化反応条件で行つてもよいし、有機酸をいつたん酸

トリル、フェニルアセトニトリル、フタロニトリル、メトキシプロピオニトリル、エトキシプロピオニトリル、前記シアンヒドリン化合物のエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド付加体と前記有機酸とのエステル化合物、前記シアンヒドリン化合物とトリレンジイソシアナートやヘキサメチレンジイソシアナートなどの公知のポリイソシアナートとの付加体、アリルアルコール、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールのモノアクリレート又はモノメタクリレートなどのエチレン性不飽和基及び水酸基を含有する化合物とポリイソシアナートとの付加体、カルボキシル基末端液状1,4-若しくは1,2-ポリブタジエン又は液状SBRと前記シアンヒドリン化合物とのエステル化合物などを挙げることができる。

本発明において用いる、前記ニトリル基含有化合物で感光性樹脂凸版表面を被覆する方法としては、種々の公知の表面処理技術を適用することが

できる。例えば、適当な溶剤又は界面活性剤水溶液に該ニトリル基含有化合物を溶解又は分散させて、この処理液を該印刷版表面に刷毛塗り又はスプレー塗布する方法、該処理液中に該印刷版を浸漬する方法、あるいは該処理液をスポンジローラやゴムローラに供給し、これらのローラを該印刷版表面と接触させることにより、該処理液を転写する方法などを用いることができる。

このように、該ニトリル基含有化合物を希釈して用いる場合、その濃度は処理液の粘度、所望する効果の程度などによつて適宜選ばれる。例えば、常温で固形又は高粘度のニトリル基含有化合物を用いる場合、その濃度は1~10重量%の範囲が望ましい。また、該ニトリル基含有化合物が常温で液状の場合は、そのまま直接前記の方法で塗布することもできる。

このような表面処理法でも所望の効果は得られるが、特に版当りの印刷部数が多いものについては、次のような表面処理法を行つてもよい。すなわち、該ニトリル基含有化合物を前記のように希

有化合物で被覆する際、レリーフ面のみを被覆すればよい場合、さらに次の表面処理方法を利用することができる。すなわち、感光性樹脂版を作成する際、画像担体と感光性樹脂との間にカバーフィルムを使用する場合は、該カバーフィルムに前もつて該ニトリル基含有化合物を塗布しておく方法や、感光性樹脂と直接接触する画像担体表面に該ニトリル基含有化合物を塗布しておく方法などを用いてもよい。このような方法は、ニトリル基含有化合物がエチレン性不飽和基を有し、光重合開始剤又は光水索引抜剤、エチレン性不飽和単量体、必要により非反応性希釈剤などを併用する処理液を使用する場合に特に適している。かかる方法を採用する場合、処理液中の光重合開始剤又は光水索引抜剤の含有量及び処理液の塗布厚みは、感光性樹脂の感光速度や画像再現特性を大きく損なわないような範囲内にする必要がある。塗布厚みとしては、通常10 $\mu$ 以下が好ましい。

本発明において、前記のニトリル基含有化合物で感光性樹脂凸版の表面を被覆する場合、少なく

ずる際に、エチレン性不飽和単量体又はオリゴマー、光重合開始剤又は光水索引抜剤を併用し、例えば前記の方法で感光性樹脂版の表面を塗布したのち、後述するような光源を用いて活性光線を照射し、該ニトリル基含有化合物を刷版表面に一層強く固定化する方法を用いてもよい。この場合、該ニトリル基含有化合物がエチレン性不飽和基を有さないものであれば、光水索引抜剤を使用する方が固定化の効果上好ましい。もちろん、他の光重合開始剤を併用してもかまわない。

前記光水索引抜剤としては、例えば特公昭56-16182号公報記載の化合物、具体的には、ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、デソキシベンゾインなどが用いられる。また、光重合開始剤としては、後述の化合物が使用できる。特に、短時間で刷版表面に固定化するためには、エチレン性不飽和基を有するニトリル基含有化合物を光重合開始剤、エチレン性不飽和単量体と併用するのが好ましい。

また、感光性樹脂凸版の表面を該ニトリル基含

ともインキが付着する版面を被覆する必要があるが、特に版面とレリーフ側面を被覆することが望ましい。もちろん、版表面全体を被覆しても本発明の効果はなんら妨げられない。

本発明の感光性樹脂凸版としては、前記の特許公報などを永松元太郎、乾英夫著「感光性高分子」、講談社(1977)や、角田隆弘ら著「UV・EB 硬化技術、2章、第2節」、総合技術センター(1982)に記載されている公知の各種感光性樹脂組成物から作成される樹脂凸版などを挙げることができる。ここでいう凸版とはレリーフ深さが0.02 $\mu$ 以上のすべてのレリーフ版をさし、印刷版としての厚さについては特に制限はなく、通常数10 $\mu$ から10 $\mu$ 前後まで幅広く使用できる。

前記各種感光性樹脂組成物の具体例を以下に示す。一般に感光性樹脂組成物は、プレポリマー(又はバインダー)、エチレン性不飽和単量体、光重合開始剤又は光増感剤、熱重合禁止剤から成り、その他必要に応じて、プロセスオイルやナフテンオイル、シリコン樹脂、ジオクチルフマレー

ト、非反応性希釈剤、シリカ、光重合活性化剤などが用いられる。

前記プレポリマー（又はバインダー）は、一般に分子中に二重化若しくは付加重合しうる不飽和基を必要に応じて含有することができる。この不飽和基としては、例えばアクリル残基、メタクリル残基、フマル残基、シンナミル残基、アリル残基など、公知の炭素-炭素二重結合を有する残基が挙げられる。該プレポリマーの分子量については特に制限はないが、通常千〜数万の範囲のものが好ましい。

このようなプレポリマーとしては、例えば不飽和ポリエステル、不飽和ポリウレタン、オリゴエステルアクリレート類、不飽和ポリアミド、不飽和ポリイミド、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアクリレート又はメタクリレート、及びこれらの各種変性体、アルコール可溶性又は水溶性ポリアミド、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリ酢酸ビニルなどの変性体、アルキッド樹脂などが挙げられる。さらに具体例を示すと、不飽和ポリエ

ルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートとのポリウレタンの末端イソシアネートあるいは水酸基の反応性を利用して不飽和基を導入したもの、すなわち前記した不飽和カルボン酸又はそのエステルのうち水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの活性水素を有する化合物とイソシアネートとの反応により不飽和基を導入したり、カルボキシル基を有するものと水酸基との反応により不飽和基を導入した化合物、又は前記の不飽和ポリエステルをポリイソシアネートで連結した化合物など、オリゴエステルアクリレート類の場合、すなわち多塩基酸と多価アルコールのエステル反応系にアクリル酸又はメタクリル酸を共存させて、共縮合させたもの、例えばアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸又は酸無水物などとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどの多価ア

ステル及びアルキッドの場合例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような不飽和二塩基酸又はその酸無水物とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどの多価アルコールとのポリエステル、あるいは前記酸成分の一部をコハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸などの飽和多塩基酸に置き換えたポリエステル、あるいは乾性油脂肪酸又は半乾性油脂肪酸で変性したポリエステルなど、不飽和ポリウレタンの場合、すなわち2個以上の末端水酸基を有するポリオールとポリイソシアネートから誘導されたウレタン基を介して連結した化合物の末端イソシアネート基あるいは水酸基を利用して付加重合性不飽和基を導入したもの、例えば前記した多価アルコール、ポリエステルポリオール、ポリオキシエチレングリコールやポリオキシテトラメチレングリコールのようなポリエーテルポリオールなどのポリオールと

ルコールとのエステル反応系にアクリル酸又はメタクリル酸を共存させて縮合させたもの、エポキシアクリレート類、例えば多価アルコール、多価フェノール又はポリフェノールとエピクロルヒドリン又はアルキレンオキッドとの重縮合反応により得られるエポキシ基を有する化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル、側鎖に付加重合性炭素-炭素二重結合を有する高分子化合物、例えばポリビニルアルコール、セルロースのような水酸基をもつ高分子化合物と不飽和カルボン酸又はその酸無水物とを反応させて得られる化合物や、アクリル酸又はメタクリル酸の重合体又は共重合体のようなカルボキシル基をもつ高分子化合物に、不飽和アルコール、グリシジルアクリレート又はメタクリレートをエステル縮合させたもの、無水マレイン酸を含有する共重合体とアリルアルコール、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートとの反応物など、グリシジルアクリレート又はメタクリレートを共重合成分として含有する共重合体とアクリル酸又はメタクリル酸

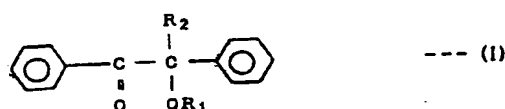
との反応物、さらに特開昭56-120718号公報に記載されている、アクリル性残基とカルボキシル基とをブレポリマー末端部にそれぞれ有するポリウレタンブレポリマーなどを挙げることができる。

また、エチレン性不飽和単量体、すなわち架橋剤は、沸点を有さないか又は常圧下の沸点が100℃以上の揮発性のものが好ましく、このようなものとしては、例えばビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、アクリル酸、メタクリル酸、又はそのエステル、例えばアルキル、シクロアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、ヒドロキシアルキルのアクリレート及びメタクリレート、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレートあるいはトリメチロールプロパンのモノ、ジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリトリットのモノ、ジ、トリ又はテトラアクリレート及びメタクリレートなどやN-メチロールアクリルアミド及びメタクリルアミド、N,N'-アルキレンビスアクリルアミド及

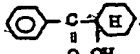
びメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド及びメタクリルアミドなど、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアクリルシアヌレート、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸無水物、マレイン酸及びこれらの酸のモノ、ジアルキルエステルなどの付加重合性不飽和モノマー、不飽和ポリエステル及びアルキッド樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、例えばヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートなどの活性水素を有する付加重合性モノマーで変性されたポリウレタン樹脂などを挙げることができる。

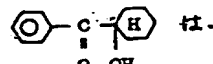
これらの架橋剤はブレポリマー100重量部に対し、5~100重量部の範囲で使用されるが、版物性の点で調整しやすいのは30~70重量部の範囲である。

前記感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤としては、一般式



(式中のR<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分枝状アルキル基、R<sub>2</sub>は水素原子又は-OR<sub>1</sub>基である)

で表わされるベンゾイン、その誘導体、

エオシン、チオニン、ジフェニルスルフィドなどを挙げることができる。これらのなかで、前記一般式(I)で表わされる化合物及びは、

硬化すべき樹脂層が厚い場合に効果的である。

これらの光重合開始剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよく、その配合量は、ブレポリマーとエチレン性不飽和単量体との和に対し0.01~10重量%の範囲が好ましい。好適な感光速度を得るためには0.1~5重

量%の範囲の量を用いることがより好ましい。

また、感光速度を促進するため、これらの光重合開始剤の他に公知のアミン増感剤などを併用してもよい。

該感光性樹脂組成物に用いられる熱重合禁止剤は、感光性樹脂組成物を安定に貯蔵する目的で使用される。この熱重合禁止剤は該組成物の各成分要素を混合するとき同時に添加することでもできるし、各成分を混合する前にあらかじめ各成分要素に添加しておいてもよい。用いうる熱重合禁止剤として、ハイドロキノン、モノ第三ブチルハイドロキノン、ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、ジ-p-フルオロフェニルアミン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールなどを挙げることができる。これらの熱重合禁止剤の配合量は、ブレポリマーとエチレン性不飽和単量体との和に対して、0.001~5.0重量%の範囲であることが望ましい。

本発明において用いられる感光性樹脂組成物は、

波長 300~700 nm の活性光線によつて硬化させるのが好都合である。したがつて、該感光性樹脂組成物に対して用いられる活性光線の光源としては、炭素アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、紫外線けい光灯、メタルハライドランプ、太陽光などが望ましい。また、必要に応じて、前記の波長域に発光分布を有する LED、He-Ne レーザー、Arイオンレーザーなどを光源として用いてもよい。

前記感光樹脂組成物に、透明画線を有するネガ（又はポジ）フィルムを通して露光すると、露光された画線部は、用いた光源、該画線部の面積、光硬化すべき樹脂層の厚みなどにより異なるが、約 5 秒~5 分間で不溶解性硬化物となる。露光されない非画線部は界面活性剤水溶液、アルカリ性水溶液で十分現像できるが、トリクレン、パークレン、クロロセン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどの有機溶剤によつても溶解除去現像できることはもちろんである。

このようにして現像処理したのち、前記のニト

版拭き作業が減少して印刷作業性が向上する。さらに、印刷面における反射濃度が上がり、スヌケ率が低下し、全体としてインキのツブシが大幅に改善されるとともに、白抜き部の印刷が鮮明になる。

このように、本発明の感光性樹脂凸版を用いると、ドットゲインを犠牲にして版硬度を低下させたり、インキ中の顔料含有率を上げたり、あるいは用紙の平滑性を上げたりしなくても、印刷品質をかなり改良することが可能となつた。

なお、本発明は主として印刷分野のレリーフ版作成用途を対象としているが、各種コーティング分野の転写ローラとして利用することもできる。さらに、平版分野の P B 版などにも適用できる。

#### 実施例

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつて何ら限定されるものではない。

#### 合成例 1

市販のポリプロピレンアジペート（酸価 2.0 当

リル基含有化合物で版表面を処理し、次いで乾燥、後露光するか、あるいは現像処理後、乾燥したのち、該ニトリル基含有化合物で版表面を被覆するか、さらには、現像処理、乾燥、後露光後、該ニトリル基含有化合物で表面処理を行うことにより、本発明の感光性樹脂凸版が得られる。

#### 発明の効果

本発明の特徴は、特定のニトリル基含有化合物で版表面を被覆することにより、印刷適性の優れた感光性樹脂凸版を提供することにある。

また、本発明では、該ニトリル基含有化合物は、感光性樹脂凸版の表面に被覆されるので、感光性樹脂組成物に該ニトリル基含有化合物を添加する方法に比べて、該ニトリル基含有化合物は感光性樹脂組成物の性状によつて影響されることなく使用でき、効果と使用条件を踏まえて、幅広い選択が可能である。

本発明の感光性樹脂凸版を用いて印刷すると、版材から用紙へのインキ転移率が向上することにより、版ガラムが軽減して印刷品質が良くなる上、

KOH/9、水酸基価 43.6 当 KOH/9) 257.3 g (0.1 モル) と市販のポリエチレングリコール（水酸基価 52.0 当 KOH/9) 215 g (0.1 モル)、トリレンジイソシアナート 52.3 g 及び触媒である BTL (ジブチルスズラウレート) 0.01 重量% を加え、窒素雰囲気下、80℃で 2 時間反応させたところ、透明で粘りよう物質 A<sub>1</sub> を得た。この OH の反応率は 99% であつた。次いでこの反応物を空気雰囲気下で、グリセリンモノメタクリレート 32 g (0.2 モル) 及び BBT (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン) 0.1 重量% を加えてビニル基の導入反応を 2 時間行つたところ、HCO 吸収は IR チャート上で認められなかつた。さらに無水コハク酸 20 g (0.2 モル) を加え、半エステル化反応を酸価が 21 当 KOH/9 になるまで行い、末端カルボキシル化ポリウレタンプレポリマーを得た。

このプレポリマー 100 g に、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 30 g、テトラエチレングリコールジメタクリレート 20 g 及びベンゾイン



イソブチルエーテル2g、p-メトキシフェノール0.1g、p-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル2gを加え、感光性樹脂組成物を得た。

#### 合成例2

ポリカプロラクトン(水酸基価220mgKOH/g、酸価0.20mgKOH/g)50.9g(0.1モル)とエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体(水酸基価72mgKOH/g、エチレンオキシド分のモル数16)155.6g(0.1モル)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート67.2g(0.4モル)を加え、空気雰囲気下、80℃で3時間反応させたところ、OH反応率は100%であつた。

次いでこの反応物中に2-ヒドロキシエチルメタクリレート58.5g(0.45モル)及びBHT0.1重量%を加え、IRチャート上NCOの吸収が消失するまで反応させた。このようにして得られたウレタンプレポリマー100gに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40g、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(ポリプロピレングリコールの平均分子量600)20g、2,2-ジメトキ

シ-2-フェニルアセトフェノン1.6g、BHT0.16gを加えて感光性樹脂組成物を得た。

#### 合成例3

エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体(水酸基価112mgKOH/g、エチレンオキシド付加モル数8モル)200g(0.2モル)、トリレンジイソシアナート41.8g(0.24モル)及びBTL0.01重量%を加え、空気雰囲気下、85℃で4時間反応させたところ、OHの反応率は98%であつた。次いでポリプロピレングリコールモノメタクリレート(分子量1000)50g(0.05モル)及びBHT0.1gを加え、NCOの吸収がIRチャート上なくなるまで反応させてウレタンプレポリマーを得た。

このもの100g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30g、トリメタノールプロパントリメタクリレート10g、ジエチレングリコールジメタクリレート10g、ベンゾイン-n-プロピルエーテル1.5g、BHT0.01gを加えて感光性樹脂組成物を得た。

#### 合成例4

フマル酸/アジピン酸/イソフタル酸を0.2/0.6/0.2モルの比率、プロピレングリコール/ポリエチレングリコール(平均分子量400)を0.2/0.8モルの比率、かつ二塩基酸/ジオール=1/1.1のモル比で反応させ、酸価20mgKOH/gに到達したところで反応を停止したところ、数平均分子量約2800の不飽和ポリエステルプレポリマーを得た。

このもの100g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート25g、テトラエチレングリコールモノメタクリレート10g、シクロヘキシルメタクリレート15g、ベンゾイン-イソブチルエーテル2.2g、BHT0.1gを加えて感光性樹脂組成物を得た。

#### 合成例5

部分けん化ポリ酢酸ビニル(ケン化度85モル%、平均重合度500)100g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート80g、テトラデカエチレンジメタクリレート10g、ベンゾインイソブチル

エーテル4g、p-メトキシフェノール0.5gから成る感光性樹脂の層0.7mm厚を0.3mm厚のアルミニウム支持体上に接着し、感光性樹脂材料を得た。

#### 実施例1

ポリウレタン系接着剤を約10μの厚みにコーティングした0.1mmポリエステルシート支持体の接着剤面に、合成例1で得た感光性樹脂組成物を0.9mmの厚さに塗布し、次いで22μのポリプロピレンフィルムを覆い、さらにその上にネガフィルムを置き、ガラス板で密着した。最初ネガフィルムと反対面よりケミカルランプで10cmの距離から15秒間照射したのち、ネガフィルム側から50cmの距離より2kW超高圧水銀灯で15秒間露光し、次いでホウ酸ナトリウム1重量%及び界面活性剤2重量%を含有して成る水系現像液でスプレー現像したのち、60℃で乾燥、ケミカルランプで5分間後露光したところ、全版厚1mm、レリーフ高さ0.8mmの印刷版が得られた。

次いで、末端ビニル型液状NBR(グッドリッチ

社製、Hycar-VTBN；分子量3,400、ニトリル基含量16重量%）の5重量%ローヘキサン溶液を該印刷版上にホエーにて塗布し、乾燥し、表面処理された印刷版を得た。

この表面処理された印刷版について、別表記載のインキ、中更紙を用い校正機で印刷して、版から用紙へのインキの転移率、印面の反射係数、スヌケ率を測定した。その結果を表に記す。

#### 実施例2

実施例1において、合成例1で得た感光性樹脂組成物を用いる代わりに、合成例2で得た感光性樹脂組成物を用いる以外は、実施例1と全く同様にして印刷版を得た（ただし、超高圧水銀灯による露光時間は30秒間である。以下の実施例、比較例とも特記しないかぎり、30秒間とした）。

次いで、前出の液状NBR5重量%、ベンゾフェノン0.05重量%含有するローヘキサン溶液を該印刷版上に、実施例1と同様にして塗布、乾燥したのち、殺菌灯で5分間露光して、表面処理された印刷版を得た。この版について、実施例1の要

表面処理された印刷版を得た。この版について、実施例1の要領で印刷して、印刷適性評価を行った。その結果を表に示す。

#### 実施例5

実施例1で用いたネガフィルムを、合成例5で得た感光性樹脂板の感光層側の表面に密着貼付し、次いで、実施例1で用いた露光装置上に置き、ケミカルランプを用い、ネガフィルムを介して5分間露光したのち、ブラシ現像装置で水現像し、乾燥、後露光を行って印刷版を得た。

次に、オレイルニトリルを吸い込ませたスポンジローラーを該版面上に転がし、オレイルニトリルを版面に転写して、表面処理された印刷版を得た。この版について、実施例1と同様にして印刷して、印刷適性評価を行った。その結果を表に示す。

#### 比較例1

版面に表面処理を施さずに、実施例1と同様にして印刷版を作成し、実施例1の要領で印刷して、印刷適性評価を行った。その結果を表に示す。

領で印刷し、印刷適性評価を行った。その結果を表に示す。

#### 実施例3

実施例1において、合成例1で得た感光性樹脂組成物を用いる代わりに、合成例3で得た感光性樹脂組成物を用いる以外は、実施例1と全く同様にして印刷版を得た。次いでアジポニトリルを該版面に噴霧することにより塗布して、表面処理された印刷版を得た。この版について、実施例1の要領で印刷して、印刷適性評価を行った。その結果を表に記す。

#### 実施例4

実施例1において、合成例1で得た感光性樹脂組成物を用いる代わりに、合成例4で得た感光性樹脂組成物を用いる以外は、実施例1と全く同様にして印刷版を得た。次いで、シアンヒドリンとメタクリル酸との縮合物である1-シアノエチルメタクリレート100重量部とベンゾフェノン2重量部とから成る処理液を該版面にハケ塗りし、レベリングしてからケミカルランプで版面を露光して、

#### 比較例2

実施例1において、末端ビニル型液状NBRを用いる代わりに、末端カルボキシル型液状NBR（グッドリッチ社製、Hycar-CTBN、ニトリル基含量10重量%）を用いる以外は、実施例1と全く同様にして表面処理された印刷版を得、実施例1と同じ要領で印刷して、印刷適性評価を行った。その結果を表に記す。

#### 比較例3

実施例3において、アジポニトリルを用いる代わりに、エチレンシアンヒドリンを用いる以外は、実施例3と全く同様にして表面処理された印刷版を得、実施例1の要領で印刷して、印刷適性評価を行った。その結果を表に示す。

#### 実施例6

実施例2で製版した表面処理された版と、比較例1で製版された版とを、高速回転機の版胴に同時に装着し、新聞用油性インキを用いて中更紙上に400rpmの速度で印刷した。印刷はじめてから5000部、1万部、10万部の各付近で印刷物を

サンプリングし、印面を比較したところ、比較例1の版で印刷された紙面は、実施例2の版の刷物に比較し、全体にカスレ気味であり、その上通し部数が増加するに伴い、アミ点部、白抜き部の版ガラムミ特有の印刷面を呈し、すつきり印刷されていないのに対し、実施例2の版による印面は、反射率が比較例1のそれよりも0.5以上高く、ススケ率も比較例1が約18%であるのに対し、8~10%と低下している上に、通し部数を上げて、版ガラムミがかなり軽減されており、すつきりとした印刷面を呈していた。

実施例/ 比較例	使用インキ	インキ転移率 (%)	反射率 (%)	ススケ率 (%)	その他観察事項
実施例1	油性新聞インキ	80	0.99	5	
	水性インキ	43	1.48	2	カラムミが少なく、白抜き部が明るい。
比較例1	油性新聞インキ	45	0.89	20	
比較例2	・	46	0.91	20	
実施例2	・	70	0.95	8	
実施例3	・	75	0.97	6	
比較例3	・	45	0.89	21	
実施例4	・	73	0.97	10	
実施例5	・	70	0.98	10	

## 脚 注

(1) 校正機 : 清水校正機(清水製作所製)

(2) インキ転移率 :

$$1 - \left( \frac{\text{印刷後版面インキ残存量}}{\text{版面インキ受理量}} \right) \times 100 (\%)$$

\* 直示天秤で $10^{-1}$ g迄秤量

(3) 反射率測定装置: マクベス反射率計

(4) ススケ率測定装置: エリアダック1000(スライズレベル5に設定)  
(小西六写真工業製)

(5) 使用インキ: 油性新聞インキ NISSIN新聞インキ  
水性インキ TOYO PAC  
(東洋インキ製)

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形